

Hardener for epoxy resins and process for hardening epoxy resins

Patent number: DE3233565
Publication date: 1984-03-15
Inventor: MARTEN MANFRED (DE); BECKER WILHELM DR (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- international: **C08G59/50; C08G59/00;** (IPC1-7): C08G59/50; C08K5/17; C08L63/00
- european: C08G59/50
Application number: DE19823233565 19820910
Priority number(s): DE19823233565 19820910

Also published as:

EP0103266 (A2)
US4481349 (A1)
JP59131620 (A)
EP0103266 (A3)
EP0103266 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE3233565

Abstract of corresponding document: **US4481349**

Hardener for epoxy resins based on (a) aliphatic or cycloaliphatic diamines with 4 amino hydrogen atoms, which are liquid at ambient temperature, or derivatives thereof with at least 3 amino hydrogen atoms, (b) optionally conventional modifiers for the polyamines according to (a) and (c) optionally conventional additives, containing (d) 0.1 to 10% by weight of primary aliphatic monoamines the alkyl groups of which contain 5 to 18 carbon atoms, and a process for hardening epoxy resins with hardeners of this kind.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 32 33 565 A 1

⑥ Int. Cl. 3:
C 08 G 59/50
C 08 L 63/00
C 08 K 5/17

⑳ Aktenzeichen: P 32 33 565.2
㉑ Anmeldetag: 10. 9. 82
㉒ Offenlegungstag: 15. 3. 84

㉑ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉒ Erfinder:
Marten, Manfred, 2104 Hamburg, DE; Becker,
Wilhelm, Dr., 2000 Hamburg, DE

㉓ Recherchenergebnisse nach § 43 Abs. 1 PatG:

DE-AS	22 00 717
DE-AS	11 38 539
DE-AS	10 09 808
GB	8 74 754
GB	8 06 196
GB	7 99 717

㉔ Härtungsmittel für Epoxidharze und Verfahren zum Härten von Epoxidharzen

Härtungsmittel für Epoxidharze auf der Grundlage von
a) flüssigen araliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 4 Aminowasserstoffatomen bzw. deren Derivaten mit 3 bis 5 Aminowasserstoffatomen,
b) üblichen Modifizierungsmitteln für die Polyamine gemäß a),
c) gegebenenfalls Füll- und/oder Hilfsstoffen mit einem Gehalt an
d) 0,1 bis 10 Gew.% primären aliphatischen Monoaminen, deren Alkylreste 5-18 Kohlenstoffatomen haben, sowie ein Verfahren zum Härten von Epoxidharzen mit solchen Härtungsmitteln.
(32 33 565)

DE 32 33 565 A 1

DE 32 33 565 A 1

10.00.00

3233565

HOE 82/F 181

PATENTANSPRÜCHE

1. Härtungsmittel für Epoxidharze auf der Grundlage von
 - a) flüssigen araliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 4 Aminowasserstoffatomen bzw. deren Derivaten mit 3 bis 5 Aminowasserstoffatomen,
 - b) üblichen Modifizierungsmitteln für die Polyamine gemäß a) und gegebenenfalls
 - c) Füll- und/oder Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel
 - d) 0,1 bis 10 Gew.-% primäre aliphatische Monoamine, deren Alkylreste 5-18 Kohlenstoffatome haben, enthält.
2. Verfahren zum Härten von Epoxidharzen mit Härtungsmitteln auf der Basis von
 - a) flüssigen araliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 4 Aminowasserstoffatomen bzw. deren Derivaten mit 3 bis 5 Aminowasserstoffatomen,
 - b) üblichen Modifizierungsmitteln für die Polyamine gemäß a) und gegebenenfalls
 - c) Füll- und/oder Hilfsstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß das Härtungsmittel
 - d) 0,1 bis 10 Gew.-% primäre aliphatische Monoamine, deren Alkylreste 5-18 Kohlenstoffatome haben, enthält.
3. Ausführungsform gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoamine gemäß d) in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-% zugegen sind.
4. Härtungsmittel gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als flüssige primäre aliphatische Monoamine diejenigen eingesetzt werden, die geradkettige bzw. methyl-substituierte Alkylreste enthalten, bevorzugt solche mit 6 bis 10 C-Atomen.

Härtungsmittel für Epoxidharze und Verfahren zum Härten von Epoxidharzen

Die Erfindung betrifft Härtungsmittel für Epoxidharze und ein Verfahren zum Härten von Epoxidharzen mit diesen Härtungsmitteln.

- 5 Es ist bekannt, Epoxidharze mit Polyaminen zur Herstellung unschmelzbarer und unlöslicher Formkörper und Überzüge umzusetzen; jedoch war es bisher nicht möglich, durch Umsetzen von niedermolekularen, gießbaren Polyepoxidverbindungen mit äquivalenten Mengen an araliphatischen bzw.
- 10 cycloaliphatischen Polyaminen oder ihren Modifizierungsprodukten bei Raumtemperatur klare, wasserfeste, elastische und chemikalienbeständige Härtungsprodukte zu erhalten.

- 15 Araliphatische bzw. cycloaliphatische Polyamine oder ihre Modifizierungsprodukte ergeben in Kombination mit niedermolekularen, flüssigen Polyepoxiden Reaktionsgemische mit kurzer Gebrauchs- oder Topfzeit, aber mit einer recht langsamen Aushärtung der in dünner Schicht aufgetragenen Mischung. Die resultierenden Überzüge haben zwar eine
- 20 gute Chemikalienbeständigkeit, sind aber trüb, verlaufen sehr schlecht und haben nur eine geringe Wasserfestigkeit. Ursache für diese Erscheinung ist die Absorption von CO_2 und Wasser aus der Luft, wodurch ein Teil der Aminogruppen in Carbamate bzw. Carbonate umgewandelt und der Reaktion
- 25 mit Epoxidgruppen entzogen wird.

- Zur Beseitigung dieser Nachteile wurde in der DE-OS
- 17 70 832 vorgeschlagen, Formkörper und Überzüge durch Umsetzen von Polyepoxidverbindungen mit z.B. cycloaliphatischen Polyaminoverbindungen mit mindestens zwei primären
- 30

und/oder sekundären Aminogruppen in Gegenwart von Alkylphenolen, gegebenenfalls in Gegenwart üblicher Zusatzstoffe, auch völlig ohne Mitverwendung von Lösungsmitteln und auch bei Temperaturen unter 20°C herzustellen, wobei Polyepoxidverbindungen, die bei der Verarbeitungstemperatur flüssig sind, mit einem flüssigen Gemisch von Polyaminoverbindungen und flüssigen Alkylphenolen umgesetzt werden, in dem das molare Verhältnis der Summe von primären und/oder sekundären Aminogruppen zu den Hydroxygruppen des Alkylphenols 0,9 bis 1,1:1 beträgt. Diese Zumischung von freien Alkylphenolen führt jedoch zu einer Beeinträchtigung der Chemikalienbeständigkeit der aus den araliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyaminen und Epoxidharzen hergestellten Formkörper und Überzüge.

15

In der DE-OS 21 64 099 wird zur Beseitigung dieser Nachteile ein Verfahren zur Herstellung von Polyaddukten auf der Basis von 1,2-Epoxidverbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül und Aminen nach bekannten Methoden vorgeschlagen, bei dem man als Amine Produkte verwendet, die durch Cyanalkylierung von Aminen der allgemeinen Formel $H(NH-R-)_mNH-R'-NH_2$ erhalten worden sind, worin m 0-10 und R und R' gleiche oder verschiedene, unverzweigte oder verzweigte Alkylenreste mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen sind, die gegebenenfalls eine oder mehrere Carbonsäureamidgruppierungen in der Alkylenkette enthalten können, und daß die cyanalkylierten Amine mindestens zwei an basische Stickstoffatome gebundene H-Atome enthalten.

30

Weiterhin können nach der DE-OS 24 60 305 Arylalkylaminacrylnitriladdukte, wie cyanäthyliertes m- oder p-Xylylendiamin, mit flüssigen Epoxidharzen zur Herstellung transparenter Formstoffe mit glänzender Oberfläche dienen. Cyanäthylierte Bis-(aminoalkyl)-cyclohexane werden in der US-PS 3 478 081 als Härter für Epoxidharze genannt, welche zu Formstoffen mit guter Flexibilität und hoher Wärmebeständigkeit führen sollen.

35

Die Verwendung von Cyanalkylierungsprodukten von araliphatischen bzw. cycloaliphatischen Polyaminen führt ebenfalls zu einer Beeinträchtigung der Chemikalienbeständigkeit der Formkörper und Überzüge. Nachteilig ist bei den Cyanalkylierungsprodukten weiterhin die oft unerwünscht lange Verarbeitungszeit (Topfzeit).

Es wurde nun gefunden, daß man diese Nachteile vermeidet und dennoch chemikalienbeständige Formkörper (einschließlich flächenförmigen, wie Überzügen) unter Verwendung von Härtungsmitteln aus

- a) bei Raumtemperatur flüssigen araliphatischen oder cycloaliphatischen Diaminen mit 4-Aminowasserstoffatomen bzw. deren Derivaten mit 3-5 Aminowasserstoffatomen,
- b) üblichen Modifizierungsmitteln dafür und gegebenenfalls
- c) Füll- und/oder Hilfsstoffen erhält, wenn man
- d) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% primäre aliphatische Monoamine, deren Alkylreste 5 bis 18, bevorzugt 6 bis 10 Kohlenstoffatome haben, mitverwendet.

Diamine gemäß a) sind z.B. m-Xylylendiamin, p-Xylylendiamin, Gemische dieser Diamine oder ihre Hydrierungsprodukte 1,3- bzw. 1,4-Bis(aminomethyl-)cyclohexan, und Monoamine gemäß d) solche, die geradkettige bzw. methyl-substituierte Alkylreste mit 5 bis 8 C-Atomen enthalten, wie die geradkettigen oder verzweigten Hexyl-, Heptyl-, Oktyl-, Nonyl-, Decyl- oder Dodecylamine, bevorzugt n-Oktylamin oder iso-Nonylamin, sämtlich einzeln oder im Gemisch.

In dem Härtungsmittel können die Diamine a) in Form ihrer Derivate vorliegen, z.B. als Mannich-Basen, die durch

10.09.66

- K -

.5.

Kondensation der Amine mit Aldehyden wie Formaldehyd oder Acetaldehyd und Phenolen wie Phenol, den Kresolen oder p-tert. Butylphenol erhalten werden. Sie können aber auch mit den bereits genannten flüssigen Epoxidharzen zum Teil zu noch flüssigen und damit verarbeitbaren Amin-Addukten umgesetzt worden sein. Auch eine Modifizierung mit olefinisch ungesättigten mono- bzw. dimeren Fettsäuren wie den durch Polymerisation aus Rizinen-Fettsäure hergestellten dimeren Fettsäuren zu Polyamidoaminen bzw. Polyaminoimidazolinen ist möglich.

Man erhält nach dem erfindungsgemäßen Verfahren völlig klare Gießmassen und Formkörper (einschließlich Überzügen) mit einer guten Chemikalienbeständigkeit, vor allem gegen Salze, Säuren und Alkalien, und einer guten Alterungsbeständigkeit, einer hohen Wasserfestigkeit sowie einer glatten, kraterfreien Oberfläche. Eine Mitverwendung von Lösungsmitteln, Verdünnungsmitteln und/oder Weichmachern in Mengen von zusammen weniger als 30 Gew.-% ist möglich. Eine Verarbeitung mit geeigneten Zweikomponenten-Spritzpistolen ist ebenfalls möglich und hat den Vorteil, daß sich die begrenzte Gebrauchszeit der Reaktionsgemische überspielen läßt. Da die Umsetzung der erfindungsgemäßen Härtungsmittel mit den Epoxidharzen auch bei Temperaturen von 0 bis 20°C rasch erfolgt, erübrigt sich das Erhitzen der Reaktionsmischung.

Als Epoxidharze sind alle bei Raumtemperatur flüssigen Produkte geeignet, die mehr als eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten. Es sind dies vor allem niedrigmolekulare Polyglycidyläther, die in üblicher Weise durch Umsetzung von mehrwertigen Phenolen, insbesondere Bisphenolen, oder mehrwertigen Alkoholen, wie Glycerin, Pentaerythrit oder Butandiol-1,4 mit Epichlorhydrin erhalten werden können. Geeignet sind auch Polyglycidylester sowie flüssige Polyepoxide, die aus

niedermolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Hydroperoxiden erhältlich sind. Beispiele für geeignete Polyepoxidverbindungen, die bevorzugt ein Molekulargewicht unter 600 aufweisen, sind die Diglycidyläther des 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propans und die Polyglycidyläther von Pentaerythrit, Glycerin, Propylenglykol-1,2 oder Butandiol-1,4. Jedoch können auch feste Epoxidharze verwendet werden, wenn sie mit Lösungsmitteln in flüssige Form gebracht werden. Die Polyepoxide können allein oder im Gemisch miteinander oder zusammen mit zugesetzten untergeordneten Mengen an Monoepoxidverbindungen angewendet werden, deren Menge z.B. bis zu 5 Gew.-% beträgt. Als solche eignen sich epoxydierte einfach-ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens 4 C-Atomen, z.B. Butylen., Cyclohexen- und Styrol-oxid, halogenhaltige Epoxide, wie Epichlorhydrin, Glycidyläther einwertiger Alkohole, z.B. des Methyl-, Äthyl-, Butyl-, 2-Äthylhexyl-, Dodecylalkohols, Glycidyläther einwertiger Phenole, z.B. des Phenols, Kresols sowie andere in o- oder p-Stellung substituierte Phenole, Glycidylester ungesättigter Carbonsäuren, epoxydierte Ester von olefinisch ungesättigten Alkoholen bzw. olefinisch ungesättigten Carbonsäuren sowie die Acetale des Glycidylaldehyds.

Die Reaktionsgemische können zusätzlich weitere übliche Zusatzstoffe, wie inerte Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, lösliche Farbstoffe, Flexibilisatoren und dgl. enthalten. Als Füllstoffe eignen sich z.B. Siliciumdioxid, hydratisiertes Aluminiumoxyd, Titandioxid, Glasfasern, Holzmehl, Glimmer, Graphit, Calciumsilikat und/oder Sand sowie die üblichen Pigmente, beispielsweise mit Korngrößen von 0,5 bis 5 mm. Als Lösungsmittel seien z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol und die Xylole, allein oder im Gemisch mit Alkoholen wie n- und i-Butanol und den Amylalkoholen, ferner Ketone wie Methyläthylketon und Methylisobutylketon, ferner Benzylalkohol, die Mono- oder Diäther des Äthylen- oder 1,2-Propylenglykols mit Methanol, Äthanol, Propanol und den

10.09.82

- 6 -

- 7 -

verschiedenen Butanolen, jeweils einzeln oder im Gemisch genannt. Als Flexibilisatoren seien z.B. genannt Phthalsäure-
ester von einwertigen Alkoholen, z.B. n-Butanol, Amylalkohol,
2-Äthylhexanol, Nonanol, Benzylalkohol einzeln oder im
5 Gemisch, γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton,
Furfurylalkohol, niedriger- und höher-molekulare mehrwertige
Alkohole z.B. Glyzerin, Trimethyloläthan oder -propan,
Äthylenglykol sowie oxäthylierte oder oxpropylierte mehr-
wertige Alkohole.

10

Schließlich können den Reaktionsgemischen andere übliche
Härter für die Umsetzung mit den Polyepoxidverbindungen in
Mengen von bis 10 Gew.-% zugemischt werden.

15 Vorprodukte für die Beispiele

Die in den unten angegebenen Beispielen 3b bis 3d, 4b und 4c
verwendeten Kondensate wurden wie folgt hergestellt:.

20 3.a) 136 g m-Xylylendiamin (1 Mol) wurden in einem Dreihals-
kolben mit Rührer, Thermometer und Abscheider unter
Rühren mit 94 g Phenol (1 Mol) versetzt und auf 70°C
erwärmt. Dann wurden bei 70°C 58 g 36,5%iger Formaldehyd
(0,7 Mol) innerhalb von ca. 4 Stunden zulaufen gelassen,
25 danach wurde das Wasser bei max. 70°C unter vermindertem
Druck abdestilliert und der Ansatz bei 40-60 mbar innerhalb
1 Stunde auf 90°C geheizt. Das Reaktionsprodukt wurde noch
1 Stunde unter diesen Bedingungen gehalten, abgekühlt
und belüftet. Das erhaltene Mannich-Basen-Kondensat hatte
30 eine Viskosität von 2.500mPa.s (25°C) (Wasserstoffäqui-
valent 70).

4a) 150 g m-Xylylendiamin (1,3 Mol) wurden in der in Bei-
spiel 3a genannten Vorrichtung unter Rühren mit 94 g Phenol
35 (1 Mol) versetzt und auf 70°C erwärmt. Dann wurden bei
70°C 107 g Formaldehyd (36,5 %ig) (1,3 Mol) innerhalb von 3
Stunden zulaufen gelassen. Nach einer Haltezeit von 30

Minuten bei 70°C wurde verminderter Druck angelegt und das Wasser abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wurde bei 40-60 mbar 30 Minuten bei 105°C gehalten, abgekühlt und belüftet. Das erhaltene Mannich-Basen-Kondensat hatte in 90%iger Äthanollösung eine Viskosität von 9.900 mPa.s (25°C)
 5 (Wasserstoffäquivalent 83,7).

I: Beispiele 1 - 5 (Härtungsmittel)

10 Es wurden jeweils unter Stickstoff bei 30°C die unten angegebenen Mengen an Polyaminen und Monoaminen verrührt, bis eine vollständige Vermischung erfolgt war:

1. 97 g m-Xylylendiamin und 3 g Octylamin; Wasserstoffäqui-
 15 valent der Mischung 34,5.

2. 97 g m-Xylylendiamin und 3 g Isononylamin (Gemisch isomerer Nonylamine mit ca. 90 % 3,5,5-Trimethylhexylamin);
 Wasserstoffäquivalent der Mischung 34,5.

20

3b) 97,5 g des Mannich-Basen-Kondensats aus Beispiel 3a) und 2,5 g Octylamin; Wasserstoffäquivalent der Mischung 69,8.

25 3c) 97,5 g des Mannich-Basen-Kondensats aus Beispiel 3a) und 2,5 g Isononylamin; Wasserstoffäquivalent der Mischung 70.

3d) 97,5 g des Mannich-Basen-Kondensats aus Beispiel 3a)
 30 und 2,5 g Decylamin; Wasserstoffäquivalent der Mischung 70,2.

4b) 75 g des Mannich-Basen-Kondensats aus Beispiel 4a),
 22,5 g Benzylalkohol und 2,5 g Octylamin; Wasserstoffäqui-
 35 valent der Mischung 107.

4c) 75 g des Mannich-Basen-Kondensats aus Beispiel 4.a), 22,5 g Benzylalkohol und 2,5 g Isononylamin; Wasserstoffäquivalent der Mischung 107,4.

- 5 5. 97 g Cyclohexan-1,4-bismethylamin und 3 g Octylamin; Wasserstoffäquivalent der Mischung 36.

Vergleichshärter

- 10 V 1 : m-Xylylendiamin (Wasserstoffäquivalent 34)
V 2 : Mannich-Basen-Kondensat gemäß Beispiel 3a)
V 3 : 75 g des Mannich-Basen-Kondensats aus Beispiel 4a) und 25 g Benzylalkohol wurden unter Stickstoff bei 30°C gerührt, bis eine vollständige Vermischung erfolgt war. (Wasserstoffäquivalent der Mischung 111).
V 4 : Cyclohexan-1,4-bismethylamin (Wasserstoffäquivalent 35,5).

II: Beispiele 6 - 10 (Überzüge)

20

Mit den unter I genannten Produkten und Vergleichsprodukten und einem Epoxidharz wurden in folgender Weise Beschichtungen hergestellt, die anwendungstechnisch beurteilt wurden.

25

100 g eines niedermolekularen Diphenylolpropan-Diglycidyläthers mit einer Viskosität von ca. 10.000 mPa.s und einem Epoxidäquivalentgewicht von 183 wurden mit der dem Wasserstoffäquivalent entsprechenden Menge des jeweiligen Härters

30

gemischt und ein Film von 200 µm Dicke auf jeweils 2 Glasplatten aufgezogen. Eine Platte wurde 24 Stunden bei 23°C

und 40-50 % relativer Luftfeuchte gelagert, die andere Platte wurde 24 Stunden bei 5°C aufbewahrt. Die Filme wurden auf Klebrigkeit, Trübung und Härte untersucht. Danach

35

wurden die beschichteten Platten 30 Minuten in ein Wasserbad gestellt und nach dem Abtrocknen die Veränderung (Trübung) des Films beurteilt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, weisen die mit den erfindungsgemäßen Härtungsmitteln hergestellten Beschichtungen eine einwandfreie Oberflächenbeschaffenheit auf, während bei den Vergleichsbeispielen eine mehr oder weniger starke Trübung zu beobachten ist. Durch diese Trübung sind weitere Nachteile bedingt, die durch die erfindungsgemäßen Härtungsmittel beseitigt werden und ihren technischen Fortschritt beweisen. Einmal wird durch die, die Trübung hervorrufende Carbonat- bzw. Carbaminatbildung die Zwischenschichthaftung einer weiteren, darauf aufgetragenen Schicht erheblich gestört. Zum anderen ist durch die Carbonat- bzw. Carbaminatbildung die Vernetzungsdichte im gehärteten Film herabgesetzt. Es bieten sich Angriffspunkte für Chemikalien wie verdünnte organische Säuren; die Chemikalienbeständigkeit wird dadurch herabgesetzt.

In der Tabelle bedeutet HAV Wasserstoffäquivalentgewicht, TZ Topfzeit und RT Raumtemperatur.

TabellePrüfung der Beschichtungen

Beispiel	V 6	6	7	V 7	8 b	8 c	8 d
Härter gemäß	Beispiel V1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel V2	Beispiel 3b)	Beispiel 3c)	Beispiel 3d)
HAV - Wert	34	34,5	34,5	70	69,8	70	70,2
Tz in Min.	116	116	111	16	16	16	16
Oberfläche 24 h RT	klebfrei trübe	klebfrei	klebfrei	leicht klebrig	klebfrei	klebfrei	klebfrei
Oberfläche 24h 50°C	klebfrei trübe	klebfrei (sehr leicht trübe, ab- wischbar)	klebfrei (sehr leicht trübe, ab- wischbar)	klebrig	klebfrei	klebfrei	klebfrei
Film n.24h bei RT	hart spröde	hart spröde	hart spröde	hart elastisch	hart elastisch	hart elastisch	hart elastisch
Film n.24h bei 50°C	weich spröde	weich spröde	weich spröde	weich spröde	weich spröde	weich spröde	weich spröde
Film n.24h bei RT im Wasserbad	stark trübe	unverändert	unverändert	trübe	unverändert	unverändert	unverändert
Film n.24h bei 50°C im Wasserbad	stark trübe	unverändert (d.h.keine zusätzliche Trübung)	unverändert (d.h.keine zusätzliche Trübung)	trübe	unverändert	unverändert	unverändert

Tabelle (Fortsetzung)

Prüfung der Beschichtungen

Beispiel	V 8	9 b	9 c	V 9	10
Härter gemäß	Beispiel V 3 (Vergleich)	Beispiel 4b)	Beispiel 4c)	Beispiel V 4	Beispiel 5
HAV - Wert	111	107	107,4	34,5	36
TZ in Min.	25	25	25	60	60
Oberfläche 24 h RT	leicht klebrig	klebfrei	klebfrei	klebfrei trübe	klebfrei
Oberfläche 24 h 50°C	klebrig	klebfrei	klebfrei	klebfrei trübe	klebfrei (sehr leicht trübe)
Film nach 24 h bei RT	hart elastisch	hart elastisch	hart elastisch	hart spröde	hart spröde
Film nach 24 h bei 50°C	weich leicht spröde	weich leicht spröde	weich leicht spröde	weich spröde	weich spröde
Film nach 24 h bei RT im Wasserbad	leicht trübe	unverändert	unverändert	stark trübe	unverändert
Film nach 24 h bei 50°C im Wasserbad	trübe	unverändert	unverändert	stark trübe	unverändert (d.h. keine zusätzl. Trübung)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)